

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 1月21日
Date of Application:

出願番号 特願2004-013562
Application Number:
[JP2004-013562]
ST. 10/C]:

願人 株式会社リコー
Applicant(s):

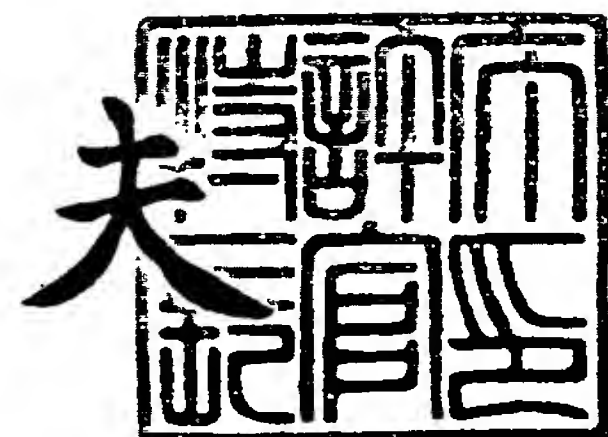
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2004年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 0400258
【提出日】 平成16年 1月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C30B 29/38
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社 リコー内
 【氏名】 岩田 浩和
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社 リコー内
 【氏名】 皿山 正二
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区貝ヶ森 3 - 2 9 - 5
 【氏名】 島田 昌彦
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷 1 - 1 2 - 4
 【氏名】 山根 久典
【発明者】
 【住所又は居所】 宮城県宮城郡利府町青山 3 - 3 - 1
 【氏名】 青木 真登
【特許出願人】
 【識別番号】 000006747
 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 【氏名又は名称】 株式会社 リコー
 【代表者】 桜井 正光
【代理人】
 【識別番号】 100090240
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区浅間町 1 丁目 5 番 1 号 インテンション横浜
 6 0 1 号
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 植本 雅治
 【電話番号】 045-316-1042
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009793
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9808722

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくともアルカリ金属とⅢ族金属と窒素が溶解した融液からⅢ族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、Ⅲ族窒化物結晶の c 軸方向の成長速度と c 軸に垂直な方向の成長速度との比率を制御する物質を含ませることを特徴とするⅢ族窒化物の結晶成長方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の結晶成長方法において、前記融液に、Ⅲ族窒化物結晶の c 軸に垂直な方向の成長速度を c 軸方向の成長速度よりも速くする物質を含ませて、Ⅲ族窒化物結晶を成長させることを特徴とするⅢ族窒化物の結晶成長方法。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 記載の結晶成長方法において、種結晶を用い、種結晶の主面に平行な方向の成長速度が種結晶の主面に垂直な方向の成長速度よりも速い速度で、種結晶の主面にⅢ族窒化物結晶を成長させることを特徴とするⅢ族窒化物の結晶成長方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の結晶成長方法において、c 面を主面とするⅢ族窒化物結晶を種結晶として、該種結晶の c 面にⅢ族窒化物結晶を成長させることを特徴とするⅢ族窒化物の結晶成長方法。

【請求項 5】

少なくともアルカリ金属とⅢ族金属と窒素が溶解した融液からⅢ族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、リチウム (Li) を含ませることを特徴とするⅢ族窒化物の結晶成長方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の結晶成長方法で結晶成長させたⅢ族窒化物結晶。

【請求項 7】

請求項 6 記載のⅢ族窒化物結晶を用いたことを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 8】

請求項 7 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 6 記載のⅢ族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 9】

請求項 7 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 6 記載のⅢ族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 10】

請求項 7 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 6 記載のⅢ族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【請求項 11】

請求項 7 乃至請求項 10 のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 I I I 族窒化物の結晶成長方法および I I I 族窒化物結晶および半導体デバイスおよびシステム

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、I I I 族窒化物の結晶成長方法および I I I 族窒化物結晶および半導体デバイスおよびシステムに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

現在、紫外、紫～青～緑色光源として用いられている I n G a A l N 系（I I I 族窒化物）デバイスは、その殆どがサファイアあるいは S i C 基板上に、M O - C V D 法（有機金属化学気相成長法）や M B E 法（分子線結晶成長法）等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアや S i C を基板として用いる場合の問題点としては、I I I 族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなることが挙げられ、このために、デバイス特性が悪かったり（例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり）、動作電力が大きくなったりするという問題が生じる。

【0 0 0 3】

更に、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題点がある。また、サファイア基板上に作製した I I I 族窒化物半導体デバイスは劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード（L D）で必要とされる共振器端面を劈開で得ることが容易ではない。このため、現在はドライエッチングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を $100\mu\text{m}$ 以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形で共振器端面形成を行っている。この場合にも、従来の L D のような共振器端面とチップ分離を単一工程で、容易に行うことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

【0 0 0 4】

これらの問題を解決するために、サファイア基板上での I I I 族窒化物半導体膜の選択横方向成長やその他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。この手法では、サファイア基板上に G a N 膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることが可能となるが、サファイア基板を用いることによる、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。更には、工程が複雑化すること、及び、サファイア基板と G a N 薄膜という異種材料の組み合わせに伴う基板の反りという問題が生じ、これらは高コスト化につながっている。

【0 0 0 5】

こうした問題を解決するためには、基板として、基板上に結晶成長する材料と同一である G a N 基板の実現が最も望ましい。そのため、気相成長、融液成長等により、バルク G a N の結晶成長の研究がなされている。しかし、未だ高品質で且つ実用的な大きさを有する G a N 基板は実現されていない。

【0 0 0 6】

G a N 基板を実現する一つの手法として、非特許文献 1（第一の従来技術）には、N a をフラックスとして用いた G a N 結晶成長方法が提案されている。この方法は、アジ化ナトリウム（N a N₃）と金属 G a を原料として、ステンレス製の反応容器（容器内寸法；内径＝7.5mm、長さ＝100mm）に窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を 600～800℃の温度で 24～100時間保持することにより、G a N 結晶を成長させるものである。

【0 0 0 7】

この第一の従来技術は、600～800℃と比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度と比較的圧力が低く、実用的な成長条件であるこ

とが特徴である。しかし、この方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが1mmに満たない程度に小さい点である。

【0008】

すなわち、第一の従来技術では、反応容器が完全に閉じた系であり、外部から原料を補充する事ができない。そのため、結晶成長中に原料が枯渇し、結晶成長が停止するので、得られる結晶の大きさは1mm程度と小さい。この程度の大きさではデバイスを実用化するには小さすぎる。

【0009】

この第一の従来技術の問題を解決するために、特許文献1，特許文献2に示されているような方法が提案されている。

【0010】

すなわち、特許文献1（第二の従来技術）には、III族窒化物結晶の大きさを大きくするために、III族窒化物結晶の結晶成長時に、III族金属を追加補充する方法が示されている。より具体的に、この方法では、図14に示すように、反応容器101内に成長容器102とIII族金属供給管103を設け、III族金属供給管103に外部から圧力をかけ、フラックスの収容された反応容器102にIII族金属104を追加補給するようにしている。

【0011】

また、特許文献2（第三の従来技術）には、フラックス（Na）とIII族金属（Ga）の混合融液が収容された融液供給管に外部から圧力をかけ、フラックスの収容された成長容器に混合融液を追加補給する方法と、成長容器内にフラックス（Na）とIII族金属（Ga）の金属間化合物を入れ、それを部分的に融解してIII族金属を追加補給する方法が示されている。

【非特許文献1】Chemistry of Materials Vol. 9 (1997) 413-416

【特許文献1】特開2001-058900号公報

【特許文献2】特開2001-102316号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上述した第二，第三の従来技術では、原料の追加補給を結晶成長の途中で行うので、大型のIII族窒化物結晶を作製する事が可能である。

【0013】

しかしながら、当業者間には、第二，第三の従来技術よりもさらに低コストで、実用的な大型，大面積のIII族窒化物の基板結晶を作製できる方法が望まれている。

【0014】

本発明は、従来よりも低コストで、実用的な大きさの大型，大面積の高品質なIII族窒化物結晶を作製することの可能なIII族窒化物の結晶成長方法及びIII族窒化物結晶及び半導体デバイス及びシステムを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した融液からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、III族窒化物結晶のc軸方向の成長速度とc軸に垂直な方向の成長速度との比率を制御する物質を含ませることを特徴としている。

【0016】

また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の結晶成長方法において、前記融液に、III族窒化物結晶のc軸に垂直な方向の成長速度をc軸方向の成長速度よりも速くする物質を含ませて、III族窒化物結晶を成長させることを特徴としている。

【0017】

また、請求項 3 記載の発明は、請求項 1 または請求項 2 記載の結晶成長方法において、種結晶（例えば、板状の種結晶）を用い、種結晶（例えば、板状の種結晶）の主面に平行な方向の成長速度が種結晶の主面に垂直な方向の成長速度よりも速い速度で、種結晶（例えば、板状の種結晶）の主面に I I I 族窒化物結晶を成長させることを特徴としている。

【 0 0 1 8 】

また、請求項 4 記載の発明は、請求項 3 記載の結晶成長方法において、c 面を主面とする I I I 族窒化物結晶（例えば、板状の I I I 族窒化物結晶）を種結晶として、該種結晶の c 面に I I I 族窒化物結晶を成長させることを特徴としている。

【 0 0 1 9 】

また、請求項 5 記載の発明は、少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液から I I I 族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、リチウム (Li) を含ませることを特徴としている。

【 0 0 2 0 】

また、請求項 6 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の結晶成長方法で結晶成長させた I I I 族窒化物結晶である。

【 0 0 2 1 】

また、請求項 7 記載の発明は、請求項 6 記載の I I I 族窒化物結晶を用いたことを特徴とする半導体デバイスである。

【 0 0 2 2 】

また、請求項 8 記載の発明は、請求項 7 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 6 記載の I I I 族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴としている。

【 0 0 2 3 】

また、請求項 9 記載の発明は、請求項 7 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 6 記載の I I I 族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴としている。

【 0 0 2 4 】

また、請求項 1 0 記載の発明は、請求項 7 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 6 記載の I I I 族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴としている。

【 0 0 2 5 】

また、請求項 1 1 記載の発明は、請求項 7 乃至請求項 1 0 のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステムである。

【発明の効果】

【 0 0 2 6 】

請求項 1 記載の発明によれば、少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液から I I I 族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、I I I 族窒化物結晶の c 軸方向の成長速度と c 軸に垂直な方向の成長速度との比率を制御する物質を含ませるので、結晶の形態を制御することができる。

【 0 0 2 7 】

また、請求項 2 記載の発明によれば、請求項 1 記載の結晶成長方法において、前記融液に、I I I 族窒化物結晶の c 軸に垂直な方向の成長速度を c 軸方向の成長速度よりも速くする物質を含ませて、I I I 族窒化物結晶を成長させるので、結晶の形態を板状に制御することができる。そして、板状に制御できることから、そのまま基板として使えて、基板作製の低コスト化が可能となる。

【 0 0 2 8 】

また、請求項 3 記載の発明によれば、請求項 1 または請求項 2 記載の結晶成長方法において、種結晶（例えば、板状の種結晶）を用い、種結晶（例えば、板状の種結晶）の主面に平行な方向の成長速度が種結晶の主面に垂直な方向の成長速度よりも速い速度で、種結晶（例えば、板状の種結晶）の主面に I I I 族窒化物結晶を成長させるので、平坦な表面

を主面とする結晶を成長させることができる。

【0029】

また、請求項4記載の発明によれば、請求項3記載の結晶成長方法において、c面を主面とするⅢⅢⅢ族窒化物結晶（板状のⅢⅢⅢ族窒化物結晶）を種結晶として、該種結晶のc面にⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させるので、高品質で、平坦なc面を主面とするⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させることができる。

【0030】

また、請求項5記載の発明によれば、少なくともアルカリ金属とⅢⅢⅢ族金属と窒素が溶解した融液からⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、リチウム(Li)を含ませることにより、リチウムは、融液中の窒素濃度を増加させるとともに、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶のc軸に垂直な方向の成長速度をc軸に平行な方向の成長速度よりも大きくし、高品質な板状のⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させることができる。

【0031】

また、リチウムを含む融液を用いて結晶成長させたⅢⅢⅢ族窒化物結晶は、特別な不純物を混合しなくても数MΩ以上の高抵抗になる。したがって、本発明のⅢⅢⅢ族窒化物結晶を用いて、高品質の高抵抗基板を作製することができる。

【0032】

また、請求項6記載の発明によれば、請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の結晶成長方法で結晶成長させたⅢⅢⅢ族窒化物結晶であるので、高品質なⅢⅢⅢ族窒化物結晶を提供することができる。

【0033】

また、請求項7記載の発明によれば、請求項6記載のⅢⅢⅢ族窒化物結晶を用いた半導体デバイスであるので、従来よりも高性能、高信頼性の半導体デバイスを提供することができる。すなわち、本発明の半導体デバイスを構成するⅢⅢⅢ族窒化物結晶には半導体デバイスの性能に悪影響を及ぼす欠陥が少ないので、従来よりも高性能、高信頼性の半導体デバイスを提供することができる。

【0034】

また、請求項8記載の発明によれば、請求項7記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項6記載のⅢⅢⅢ族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であるので、該発光素子は、欠陥が少なく、高出力動作においても長寿命である。従って、従来よりも高出力で動作可能で高信頼性の発光素子を提供することができる。

【0035】

また、請求項9の発明によれば、請求項7記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項6記載のⅢⅢⅢ族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であるので、受光素子を構成するⅢⅢⅢ族窒化物結晶に欠陥が少なく、暗電流が小さい。従って、従来よりもノイズレベルが低くS/N比が高い高感度の受光素子を提供することができる。

【0036】

また、請求項10の発明によれば、請求項7記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項6記載のⅢⅢⅢ族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであるので、電子デバイスを構成するⅢⅢⅢ族窒化物結晶に欠陥が少ない。従って、電極材料の異常拡散や高電界下における短絡が従来よりも改善され、より信頼性の高い高性能の電子デバイスを提供することができる。

【0037】

また、請求項11の発明によれば、請求項7乃至請求項10のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステムであるので、従来よりも、高性能、高信頼性のシステムを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

【 0 0 3 9 】

(第 1 の形態)

本発明の第 1 の形態は、少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液から I I I 族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、I I I 族窒化物結晶の c 軸方向の成長速度と c 軸に垂直な方向の成長速度との比率を制御する物質を含ませることを特徴としている。

【 0 0 4 0 】

このような物質としては、第 2 の形態で示すように、例えば、I I I 族窒化物結晶の c 軸に垂直な方向の成長速度を c 軸に平行な方向の成長速度よりも大きくするものがある。具体的に、このような物質としては、リチウム (L i) がある。融液中にリチウムを添加することによって、c 軸方向が短い板状結晶を成長させることができる。なお、I I I 族窒化物結晶の c 軸方向の成長速度と c 軸に垂直な方向の成長速度との 2 つの成長速度を同じに制御することも、本発明の適用範囲である。

【 0 0 4 1 】

第 1 の形態では、少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液から I I I 族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、I I I 族窒化物結晶の c 軸方向の成長速度と c 軸に垂直な方向の成長速度との比率を制御する物質を含ませるので、結晶の形態を制御することができる。

【 0 0 4 2 】

(第 2 の形態)

本発明の第 2 の形態は、第 1 の形態の結晶成長方法において、前記融液に、I I I 族窒化物結晶の c 軸に垂直な方向の成長速度を c 軸方向の成長速度よりも速くする物質を含ませて、I I I 族窒化物結晶を成長させることを特徴としている。

【 0 0 4 3 】

第 2 の形態では、第 1 の形態の結晶成長方法において、前記融液に、I I I 族窒化物結晶の c 軸に垂直な方向の成長速度を c 軸方向の成長速度よりも速くする物質を含ませて、I I I 族窒化物結晶を成長させるので、結晶の形態を板状に制御することができる。そして、板状に制御できることから、そのまま基板として使えて、基板作製の低コスト化が可能となる。

【 0 0 4 4 】

(第 3 の形態)

本発明の第 3 の形態は、第 1 または第 2 の形態の結晶成長方法において、種結晶（例えば、板状の種結晶）を用い、種結晶（例えば、板状の種結晶）の主面に平行な方向の成長速度が種結晶の主面に垂直な方向の成長速度よりも速い速度で、種結晶（例えば、板状の種結晶）の主面に I I I 族窒化物結晶を成長させることを特徴としている。

【 0 0 4 5 】

第 3 の形態では、第 1 または第 2 の形態の結晶成長方法において、種結晶（例えば、板状の種結晶）を用い、種結晶（例えば、板状の種結晶）の主面に平行な方向の成長速度が種結晶の主面に垂直な方向の成長速度よりも速い速度で、種結晶の主面に I I I 族窒化物結晶を成長させるので、平坦な表面を主面とする結晶を成長させることができる。

【 0 0 4 6 】

(第 4 の形態)

本発明の第 4 の形態は、第 3 の形態の結晶成長方法において、c 面を主面とする I I I 族窒化物結晶（板状の I I I 族窒化物結晶）を種結晶として、該種結晶の c 面に I I I 族窒化物結晶を成長させることを特徴としている。

【 0 0 4 7 】

第 4 の形態では、第 3 の形態の結晶成長方法において、c 面を主面とする I I I 族窒化物結晶（板状の I I I 族窒化物結晶）を種結晶として、該種結晶の c 面に I I I 族窒化物結晶を成長させるので、高品質で、平坦な c 面を主面とする I I I 族窒化物結晶を成長させることができる。

【 0 0 4 8 】

(第 5 の形態)

本発明の第 5 の形態は、少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液から I I I 族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、リチウム (Li) を含ませることを特徴としている。

【 0 0 4 9 】

第 5 の形態では、少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液から I I I 族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液に、リチウム (Li) を含ませることにより、リチウムは、融液中の窒素濃度を増加させるとともに、I I I 族窒化物結晶の c 軸に垂直な方向の成長速度を c 軸に平行な方向の成長速度よりも大きくし、高品質な板状の I I I 族窒化物結晶を成長させることができる。

【 0 0 5 0 】

また、リチウムを含む融液を用いて結晶成長させた I I I 族窒化物結晶は、特別な不純物を混合しなくても数 MΩ 以上の高抵抗になる。したがって、本発明の I I I 族窒化物結晶を用いて、高品質の高抵抗基板を作製することができる。

【 0 0 5 1 】

(第 6 の形態)

本発明の第 6 の形態は、第 1 乃至第 5 のいずれかの形態の結晶成長方法で結晶成長させた I I I 族窒化物結晶である。次表 (表 1) には、少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液にリチウムを含ませないで成長させた場合 (添加なしの場合) と少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液にリチウム (Li) を含ませて成長させた場合 (添加する場合) との I I I 族窒化物結晶の特性が示されている。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

添加物	導電型	抵抗率 Ω cm	キャリア濃度 cm ⁻³	XRC FWHM (0002)	EPD cm ⁻²
添加なし	N型	0.04	1-2×10 ¹⁸	45-55 arcsec	≤10 ⁶
Li 添加	半絶縁性	≥10 ⁴	—	45-55 arcsec	≤10 ⁶

【 0 0 5 3 】

(第 7 の形態)

本発明の第 7 の形態は、第 6 の形態の I I I 族窒化物結晶を用いた半導体デバイスである。

【 0 0 5 4 】

(第 8 の形態)

本発明の第 8 の形態は、第 7 の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第 6 の形態の I I I 族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴としている。

【 0 0 5 5 】

ここで、発光素子の形態は特に限定されるものではなく、発光ダイオード、半導体レーザ等、I I I 族窒化物結晶上に積層された半導体積層構造を有する発光素子であれば良い。

【 0 0 5 6 】

(第 9 の形態)

本発明の第 9 の形態は、第 7 の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第

6 の形態の I I I 族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴としている。

【0 0 5 7】

ここで、受光素子は、光導電セル、p-n 接合フォトダイオード、ヘテロ接合 F E T 型受光素子、ヘテロ接合バイポーラ型フォトトランジスター等であり、特に限定されるものではない。

【0 0 5 8】

(第 1 0 の形態)

本発明の第 1 0 の形態は、第 7 の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第 6 の形態の I I I 族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴としている。

【0 0 5 9】

ここで、電子デバイスの形態は、特に限定されるものではなく、F E T であっても H B T であっても良い。また、その目的用途も、高温動作デバイス、高周波デバイス、大電力電子デバイス等、特に限定されるものではない。

【0 0 6 0】

(第 1 1 の形態)

本発明の第 1 1 の形態は、第 7、第 8、第 9、第 1 0 の形態の半導体デバイスを具備したシステムである。

【0 0 6 1】

システムとしては、例えば、第 8 の形態の半導体デバイス（発光素子）を光源として用いた照明装置、フルカラー大型表示装置、交通標識などであっても良いし、第 8 の形態の半導体デバイス（発光素子）を書き込みあるいは読み取り光源として用いた光記録装置であっても良いし、第 8 の形態の半導体デバイス（発光素子）を書き込み光源として用いた電子写真装置であっても良いし、第 9 の形態の半導体デバイス（受光素子）を光センサーとして具備した火炎センサー、波長選択型検出器等であっても良いし、第 1 0 の形態の半導体デバイス（電子デバイス）を具備した移動通信システム等であっても良い。その他、第 7、第 8、第 9、第 1 0 の形態の半導体デバイスを具備したシステムであれば、特に限定されるものではない。

【実施例 1】

【0 0 6 2】

実施例 1 は、第 1、第 2、第 5、第 6 の形態に対応した実施例である。この実施例 1 では、アルカリ金属として N a（ナトリウム）を使用し、I I I 族元素の原料として金属 G a（ガリウム）を使用し、窒素原料として窒素ガスを使用し、さらに、L i（リチウム）の原料として L i₃N（窒化リチウム）を添加し、I I I 族窒化物として G a N を結晶成長させた。

【0 0 6 3】

ここで、N a、G a、L i₃N はあらかじめ混合融液として融液保持容器中に保持し、窒素は結晶成長中に気相から融液中に溶解して供給し、G a N を結晶成長させた。

【0 0 6 4】

図 1 は実施例 1 に用いられた結晶成長装置の構成例を示す図である。

【0 0 6 5】

図 1 の結晶成長装置は、ステンレス製の閉じた形状の反応容器 1 1 に、アルカリ金属と I I I 族金属を含む融液 2 5 を保持し、結晶成長を行なうための融液保持容器 1 2 が設けられている。

【0 0 6 6】

この融液保持容器 1 2 は反応容器 1 1 から取り外すことができる。また、融液保持容器 1 2 の材質は B N である。

【0 0 6 7】

また、反応容器 1 1 の内部空間 2 3 に窒素原料となる窒素（N₂）ガスを充満させ、か

つ反応容器 1 1 内の窒素 (N_2) 圧力を調整することを可能にするガス供給管 1 4 が反応容器 1 1 を貫通して装着されている。ここで、窒素ガスの圧力は圧力制御装置 1 6 で調整する事ができる。

【0068】

また、ガス供給管 1 4 はバルブ 1 8 で分岐し、Ar ガスを導入することができる。ここで、Ar ガスの圧力は圧力制御装置 1 9 で調整する事ができる。

【0069】

また、反応容器 1 1 内の全圧力は圧力計 2 2 でモニターされる。

【0070】

また、反応容器 1 1 の外側にはヒーター 1 3 が設置されている。

【0071】

反応容器 1 1 はバルブ 2 1 の部分で結晶成長装置から取り外すことが可能であり、反応容器 1 1 の部分のみをグローブボックスに入れて作業することができる。

【0072】

以下に、図 1 の結晶成長装置を使用した実施例 1 での GaN の結晶成長方法を説明する。

【0073】

まず、反応容器 1 1 をバルブ 2 1 の部分で結晶成長装置から分離し、Ar 雰囲気グローブボックスに入れる。

【0074】

次いで、BN 製の融液保持容器 1 2 に、III 族金属原料として Ga を入れ、アルカリ金属としてナトリウム (Na) を入れる。融液 2 5 中の Na の比率は $Na / (Na + Ga) = 0.7$ とした。また、Li 原料として Li_3N を入れた。

【0075】

次いで、融液保持容器 1 2 を融液保持容器保持台 2 6 に置き、反応容器 1 1 内に設置する。次いで、反応容器 1 1 を密閉し、バルブ 2 1 を閉じ、反応容器 1 1 内部を外部雰囲気と遮断する。次いで、反応容器 1 1 をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。すなわち、反応容器 1 1 をヒーター 1 3 がある所定の位置に設置し、バルブ 2 1 の部分で窒素とアルゴンのガス供給ライン 1 4 に接続する。

【0076】

次いで、バルブ 1 5, 2 1 を開け、反応容器 1 1 内に窒素ガスを入れる。このとき、圧力制御装置 1 6 で窒素圧力を 3.3 MPa にした。この圧力は、本実施例で使用した装置において、結晶成長温度 (775℃) に昇温したときに、反応容器 1 1 内の全圧が 4 MPa になる圧力である。

【0077】

次いで、バルブ 1 5 を閉じる。次いで、バルブ 1 8 を開け、反応容器 1 1 内に Ar ガスを入れる。このとき、圧力制御装置 1 9 で圧力を 6.6 MPa にした。この場合、反応容器 1 1 内の Ar の分圧は 3.3 MPa となる。この圧力 (6.6 MPa) は、本実施例で使用した装置において、結晶成長温度 (775℃) に昇温したときに、反応容器 1 1 内の全圧が 8 MPa になる圧力である。すなわち窒素と Ar の分圧がそれぞれ 4 MPa となる圧力である。

【0078】

次いで、バルブ 1 8 とバルブ 2 1 を閉じる。これにより、反応容器 1 1 は密閉される。次いで、ヒーター 1 3 に通電し、融液 2 5 を室温 (27℃) から結晶成長温度まで 1 時間で昇温する。結晶成長温度は 775℃ とした。昇温に追従して密閉された反応容器 1 1 内の圧力は上昇し、結晶成長温度 775℃ に達した時の反応容器 1 1 内の全圧は 8 MPa になった。すなわち窒素と Ar の分圧はそれぞれ 4 MPa となった。

【0079】

この状態で 300 時間保持した後、室温まで降温する。結晶成長終了後、反応容器 1 1 を開けると、融液保持容器 1 2 の内壁に無色透明な板状の GaN 30 が成長していた。

【0080】

同様の結晶成長を融液中にLiを入れずに行なった場合には、小さな柱状結晶とc面を主面とする薄い板状のGaNが多数成長した。これに対し、融液中にLiを混合した場合には、図2に示すような大きな板状のGaN結晶30のみが成長した。

【0081】

成長した板状のGaN結晶30は、C面の差し渡しの長さが4mm以上で、厚さが80 μ m以上の大きさであった。X線ロックアップカーブの半値幅が45-55arcsecと狭く、欠陥密度はエッチピット密度評価で 10^6 cm^{-2} 以下であった。また、高抵抗で半絶縁性であった。

【実施例2】

【0082】

実施例2は、第3、第4、第5、第6の形態に対応した実施例である。この実施例2では、アルカリ金属としてNa（ナトリウム）を使用し、III族元素の原料として金属Ga（ガリウム）を使用し、窒素原料として窒素ガスを使用し、さらに、Li（リチウム）の原料として Li_3N （窒化リチウム）を添加し、種結晶にIII族窒化物としてGaNを結晶成長させた。

【0083】

ここで、Na, Ga, Li_3N はあらかじめ混合融液として融液保持容器中に保持し、窒素は結晶成長中に気相から融液中に溶解して供給し、GaNを結晶成長させた。

【0084】

また、種結晶には、c面を主面とする板状のGaN結晶を使用した。

【0085】

図3は実施例2に用いた結晶成長装置の構成例を示す図である。図3の結晶成長装置は、図1の装置と同様のものである。

【0086】

以下に、図3の結晶成長装置を使用した実施例2でのGaNの結晶成長方法を説明する。

【0087】

まず、反応容器11をバルブ21の部分で結晶成長装置から分離し、Ar雰囲気グローブボックスに入れる。

【0088】

次いで、BN製の融液保持容器12に、c面を主面とする板状GaN結晶32を種結晶として入れる。次いで、III族金属原料としてGaを入れ、アルカリ金属としてナトリウム（Na）を入れる。融液25中のNaの比率は $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ga}) = 0.4$ とした。次いで、Li原料として Li_3N を入れた。

【0089】

次いで、融液保持容器12を融液保持容器保持台26に置き、反応容器11内に設置する。その後は、実施例1と同様の手順で結晶成長を行った。

【0090】

300時間の結晶成長後、種結晶32上には、図4に示すように表面が平坦で無色透明な板状のGaN結晶33が成長していた。

【0091】

同様の結晶成長を融液中にLiを入れずに行なった場合には、種結晶32上には、図5に示すように表面の凹凸の大きいGaN結晶34が成長していた。これに対し、融液中にLiを混合した場合には、図4に示すような平坦な表面を有するGaN結晶33が成長した。

【0092】

成長したGaN33は、X線ロックアップカーブの半値幅が45-55arcsecと狭く、欠陥密度はエッチピット密度評価で 10^6 cm^{-2} 以下であった。また、高抵抗で半絶縁性であった。

【実施例 3】

【0093】

実施例 3 は、第 8 の形態の半導体デバイス（発光素子）の一実施例である半導体レーザーである。

【0094】

図 6、図 7 は実施例 3 の半導体レーザーを示す図である。なお、図 6 は実施例 3 の半導体レーザーの斜視図であり、また、図 7 はその光出射方向に垂直な面での断面図である。

【0095】

実施例 3 の半導体レーザーは第 6 の形態の GaN 結晶で作製した n 型 GaN 基板 50 上に積層した III 族窒化物半導体積層構造で作製されている。

【0096】

すなわち、図 6、図 7 において、半導体レーザー積層構造 400 は、 $250\mu\text{m}$ の厚さの n 型 GaN 基板 50 上に、n 型 GaN 層 40、n 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ クラッド層 41、n 型 GaN 光ガイド層 42、 $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}/\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 量子井戸活性層 43、p 型 GaN 光ガイド層 44、p 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ クラッド層 45、p 型 GaN キャップ層 46 が順次積層された構造であり、MOCVD 法で結晶成長されて作製されている。

【0097】

そして積層構造 400 は、p 型 GaN キャップ層 46 から p 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ クラッド層 45 の途中までをストライプ状に残してエッチングされ、電流狭窄リッジ導波路構造 51 が作製されている。この電流狭窄リッジ導波路構造は GaN 基板の $\langle 1-100 \rangle$ 方向に沿って形成されている。

【0098】

また、積層構造の表面には、 SiO_2 からなる絶縁膜 47 が形成されている。リッジ 51 上の絶縁膜 47 には、開口部が形成されている。この開口部で露出した p 型 GaN キャップ層 46 表面に、p 側のオーミック電極 48 が形成されている。

【0099】

また、n 型 GaN 基板 50 の裏面には、n 側のオーミック電極 49 が形成されている。n 側オーミック電極 49 としては、Ti/Al を、p 側オーミック電極 48 としては、Ni/Au を蒸着して形成した。

【0100】

また、リッジ 51 と活性層 43 に垂直に光共振器面 401、402 が形成されている。光共振器面 401、402 は GaN 基板の $\langle 1-100 \rangle$ 方向に沿った電流狭窄リッジ導波路構造 51 に垂直な $(1-100)$ 面をへき開することにより形成されている。

【0101】

n 側オーミック電極 49 と光共振器面 401、402 は、n 型 GaN 基板 50 の裏面を $80\mu\text{m}$ まで研磨した後に形成した。

【0102】

実施例 3 の半導体レーザーでは、p 側のオーミック電極 48 と n 側のオーミック電極 49 に電流を注入することによって、活性層にキャリアが注入され、発光、光の増幅が起り、光共振器面 401、402 から、レーザー光 411、412 が出射される。

【0103】

実施例 3 の半導体レーザーは、従来のサファイア基板等の III 族窒化物と異なる基板上にレーザー構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製された GaN 基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層されたレーザー構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いため、高出力動作下においても長寿命であった。

【実施例 4】

【0104】

実施例 4 は第 9 の形態の半導体デバイス（受光素子）の一実施例である。図 8 は実施例 4 の受光素子を示す図である。

【0105】

実施例4の受光素子は、第6の形態のIII族窒化物結晶で作製したn型GaN基板60上に積層したIII族窒化物半導体積層構造で作製されている。

【0106】

ここで、GaN基板60の厚さは、 $300\mu\text{m}$ である。

【0107】

実施例4の受光素子の構造は、n型GaN基板60上に、n型GaN層61、絶縁性GaN層62が積層され、その上に、Ni/Auから成る透明ショットキー電極63が形成されたMIS型受光素子である。

【0108】

n型GaN基板60の裏面には、Ti/Alからなるオーミック電極64が形成され、透明ショットキー電極63の上部の一部には、Auからなる電極65が形成されている。

【0109】

実施例4の受光素子では、透明ショットキー電極63側から光（紫外線）601を入射すると、キャリアが発生し、電極から光電流が取り出される。

【0110】

実施例4の受光素子は、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上に受光素子構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層された受光素子構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、暗電流が小さく、S/N比が高かった。

【実施例5】

【0111】

実施例5は第10の形態の半導体デバイス（電子デバイス）の一実施例である。図9は実施例5の半導体デバイス（電子デバイス）の断面図である。実施例5の電子デバイスは高電子移動度トランジスタ（HEMT）である。

【0112】

実施例5の高電子移動度トランジスタ（HEMT）は、Liを添加して結晶成長した第6の形態の高抵抗GaN結晶で作製したGaN基板70上に積層したIII族窒化物半導体積層構造で作製されている。

【0113】

ここで、GaN基板70の厚さは、 $300\mu\text{m}$ である。

【0114】

高電子移動度トランジスタ（HEMT）の構造は、GaN基板70上に積層された絶縁性GaN層71、n型AlGaN層72、n型GaN層73からなるリセスゲートHEMTである。

【0115】

n型GaN層73はゲート部分がn型AlGaN層72までエッチングされ、n型AlGaN層72にNi/Auからなるゲート電極76が形成されている。ゲートをはさんで両脇のn型GaN層73には、Ti/Alからなるドレイン電極75、ソース電極74がそれぞれ形成されている。

【0116】

実施例5の高電子移動度トランジスタ（HEMT）は、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上に高電子移動度トランジスタ（HEMT）構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層された高電子移動度トランジスタ（HEMT）構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、欠陥による電極の異常拡散や短絡が抑制され、耐圧が高く、また、良好な周波数特性を示した。

【実施例6】

【0117】

実施例6は第11の形態のシステムの一実施例である。すなわち、実施例6は第8の形

態の半導体デバイス（発光素子）を具備した照明装置である。

【0118】

図10は実施例6の照明装置の模式図である。また、図11は実施例6の照明装置の回路図である。また、図12は実施例6の照明装置の光源である白色LEDモジュールの断面図である。また、図13は白色LEDのモジュールの光源である紫外発光LEDの断面図である。

【0119】

実施例6の照明装置は、2個の白色LEDモジュール902と電流制限抵抗96、直流電源97、スイッチ98とが直列に接続されており、スイッチ98のオン、オフによって、白色LEDモジュール902を発光させるようになっている。

【0120】

ここで、白色LEDモジュール902は、紫外発光LED90にYAG系蛍光体91が塗布された構造をなす。そして、電極端子94、95間に所定の電圧を印加すると、紫外発光LED90が発光し、その紫外光によってYAG系蛍光体91が励起され、白色光901が取り出される。

【0121】

ここで、紫外発光LED90は、第6の形態のIII族窒化物結晶で作製したn型GaN基板80上に積層したIII族窒化物半導体積層構造で作製されている。

【0122】

GaN基板80の厚さは、300 μ mである。

【0123】

紫外発光LED90の構造は、n型GaN基板80上に、n型GaN層81、n型Al_{0.1}Ga_{0.9}N層82、InGa_N/GaN多重量子井戸構造を有する活性層83、p型Al_{0.1}Ga_{0.9}N層84、p型GaN層85が積層され、その上に、Ni/Auから成る透明オーミック電極86が形成されている。透明オーミック電極86上には、Ni/Auから成るワイヤーボンディング用の電極87が形成されている。また、n型GaN基板80の裏面には、Ti/Alからなるオーミック電極88が形成されている。

【0124】

この紫外発光LED90では、p側の電極87とn側のオーミック電極88に電流を注入することによって、活性層にキャリアが注入され、発光し、LED外部に紫外光801が取り出される。

【0125】

この実施例6のLEDは、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上にLED構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層されたLED構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いため、発光効率が高く、高出力動作する。

【0126】

従って、実施例6の照明器具は、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上にLED構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製された紫外LEDを使用した白色LED照明器具よりも、明るく、低消費電力である。

【産業上の利用可能性】

【0127】

本発明は、光ディスク用青紫色光源、紫外光源（LD、LED）、電子写真用青紫色光源、III族窒化物電子デバイスなどに利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0128】

【図1】 実施例1で用いた結晶成長装置の構成例を示す図である。

【図2】 実施例1で結晶成長させた板状のGaN結晶を示す図である。

【図 3】 実施例 2 で用いた結晶成長装置の構成例を示す図である。

【図 4】 実施例 2 で結晶成長させた板状の G a N 結晶を示す図である。

【図 5】 リチウムを添加せずに板状 G a N 種結晶に成長させた板状 G a N を示す図である。

【図 6】 実施例 3 の半導体レーザーの斜視図である。

【図 7】 実施例 3 の半導体レーザーの光出射方向に垂直な面での断面図である。

【図 8】 実施例 4 の受光素子の断面図である。

【図 9】 実施例 5 の電子デバイスの断面図である。

【図 1 0】 実施例 6 の照明装置の模式図である。

【図 1 1】 実施例 6 の照明装置の回路図である。

【図 1 2】 実施例 6 の照明装置の光源である白色 L E D モジュールの断面図である。

【図 1 3】 実施例 6 の白色 L E D のモジュールの光源である紫外発光 L E D の断面図である。

【図 1 4】 従来技術における結晶成長装置の構成例を示す図である。

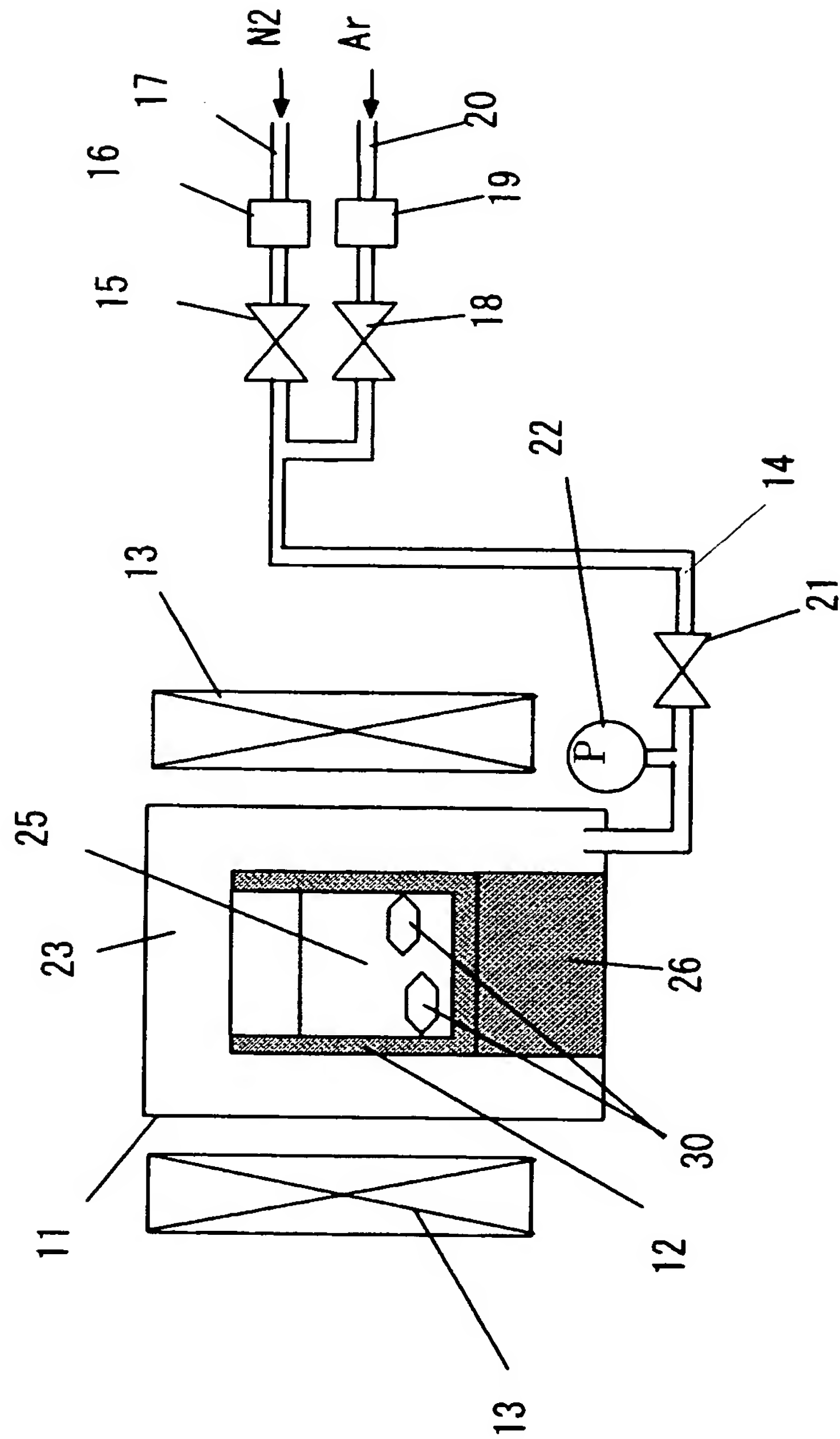
【符号の説明】

【 0 1 2 9 】

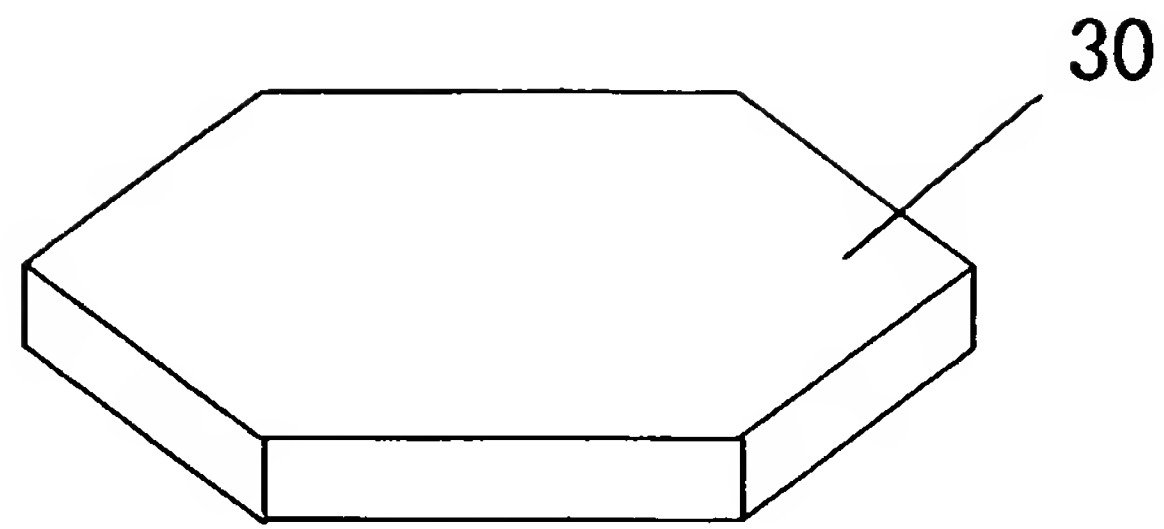
1 1	反応容器
1 2	融液保持容器
1 3	ヒーター
1 4	ガス供給管
1 5, 1 8, 2 1	バルブ
1 6, 1 9	圧力調整器
1 7	窒素供給管
2 0	アルゴン供給管
2 2	圧力計
2 3	内部空間
2 4	原料 G a N 保持容器
2 5	融液
2 6	融液保持容器保持台
3 0	G a N 柱状結晶
3 1	G a N 柱状結晶
3 2	G a N 種結晶
3 3	成長した G a N 結晶
3 4	従来方法で成長した G a N 結晶
4 0	n 型 G a N 層
4 1	n 型 A l 0 . 2 G a 0 . 8 N クラッド層
4 2	n 型 G a N 光ガイド層
4 3	I n 0 . 0 5 G a 0 . 9 5 N / I n 0 . 1 5 G a 0 . 8 5 N 量子井戸活性層
4 4	p 型 G a N 光ガイド層
4 5	p 型 A l 0 . 2 G a 0 . 8 N クラッド層
4 6	p 型 G a N キャップ層
4 7	絶縁膜
4 8	p 側のオーミック電極
4 9	n 側のオーミック電極
5 0	n 型 G a N 基板
5 1	電流狭窄リッジ導波路構造
6 0	n 型 G a N 基板
6 1	n 型 G a N 層
6 2	絶縁性 G a N 層

6 3	透明ショットキー電極
6 4	オーミック電極
6 5	電極
7 0	G a N 基板
7 1	絶縁性 G a N 層
7 2	n 型 A l G a N 層
7 3	n 型 G a N 層
7 4	ソース電極
7 5	ドレイン電極
7 6	ゲート電極
8 0	n 型 G a N 基板
8 1	n 型 G a N 層
8 2	n 型 A l 0 . 1 G a 0 . 9 N 層
8 3	I n G a N / G a N 多重量子井戸構造を有する活性層
8 4	p 型 A l 0 . 1 G a 0 . 9 N 層
8 5	p 型 G a N 層
8 6	透明オーミック電極
8 7	電極
8 8	n 側のオーミック電極
9 0	紫外発光 L E D
9 1	Y A G 系蛍光体
9 2	金ワイヤー
9 3	レンズ
9 4、9 5	電極端子
9 6	電流制限抵抗
9 7	直流電源
9 8	スイッチ
4 0 0	積層構造
4 0 1、4 0 2	光共振器面
4 1 1、4 1 2	レーザー光
6 0 1	光 (紫外線)
8 0 1	紫外光
9 0 1	白色光
9 0 2	白色 L E D モジュール

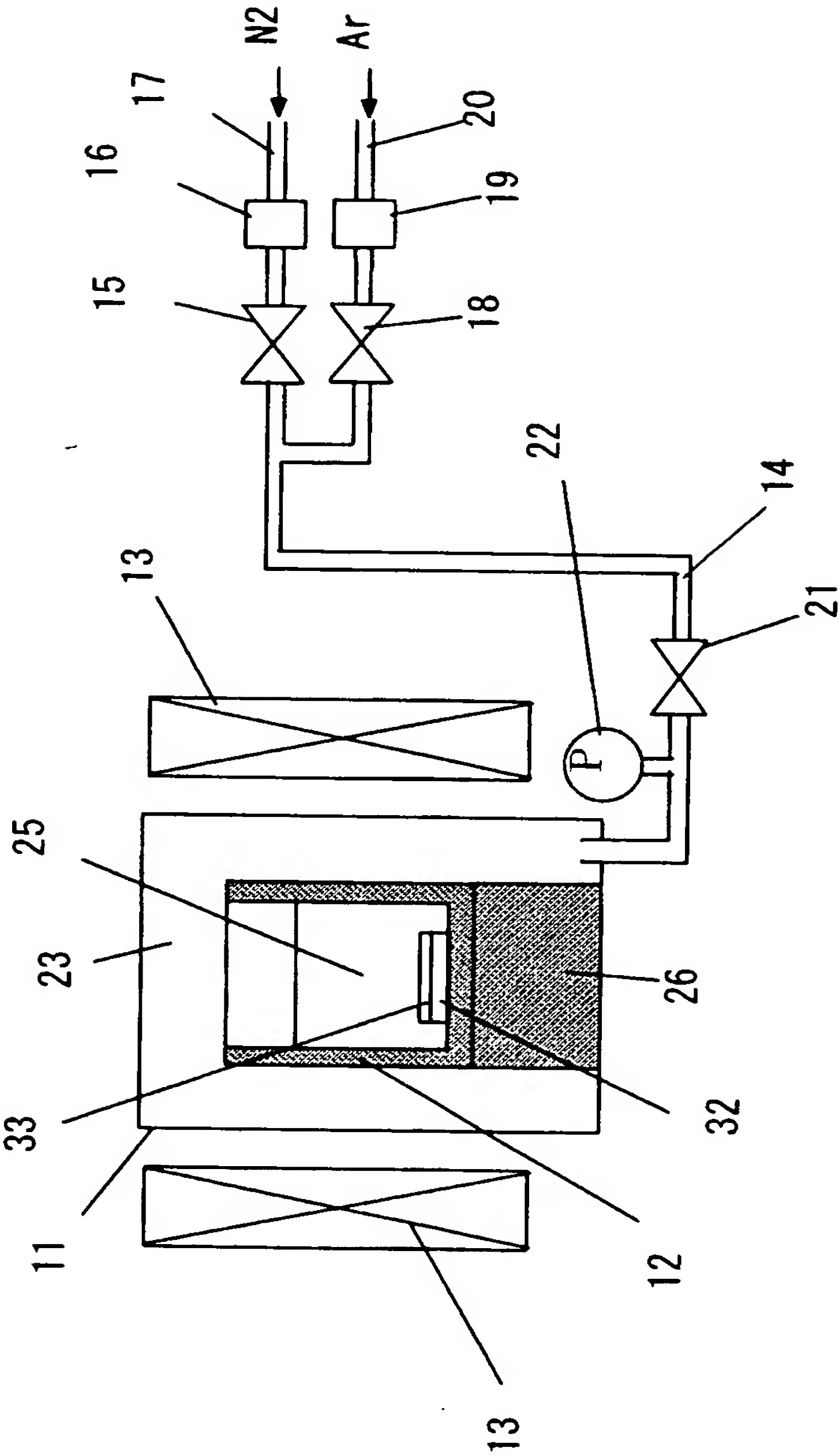
【書類名】 図面
【図 1】



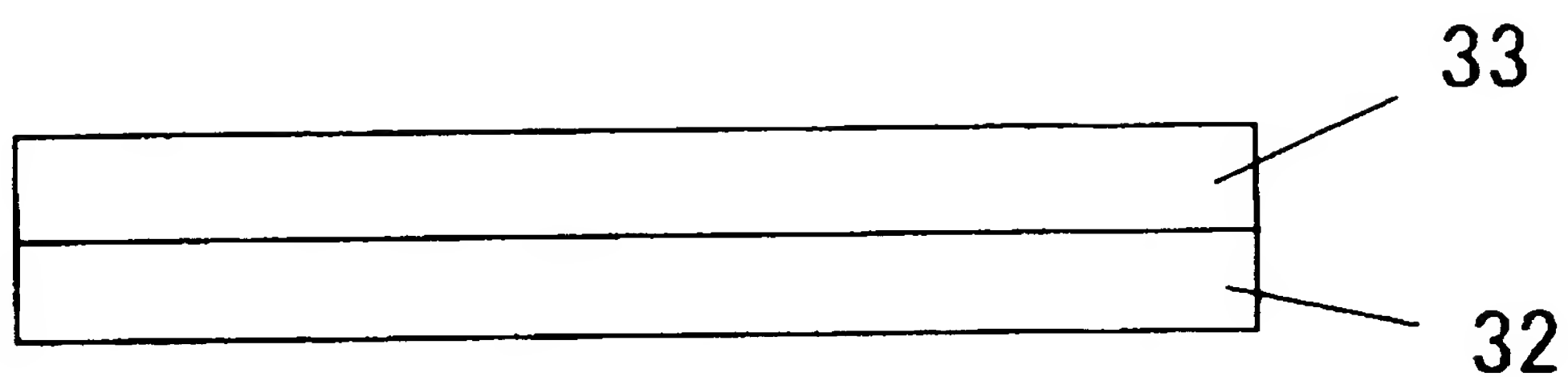
【図 2】



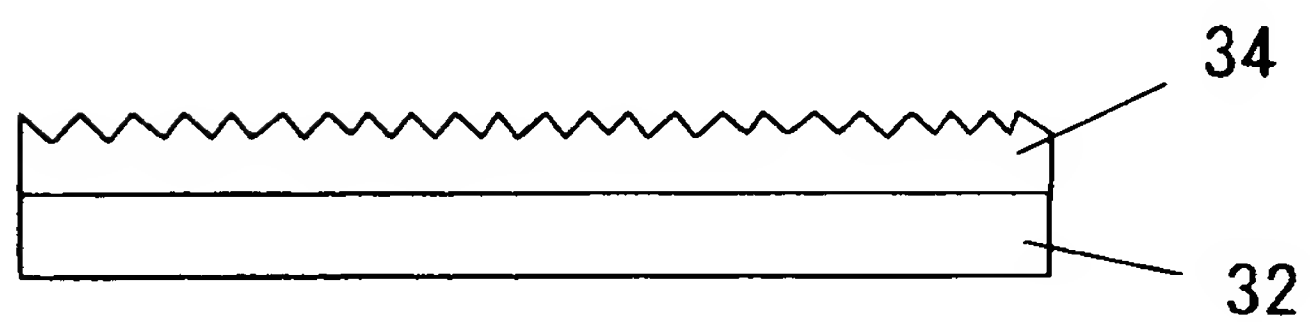
【図 3】



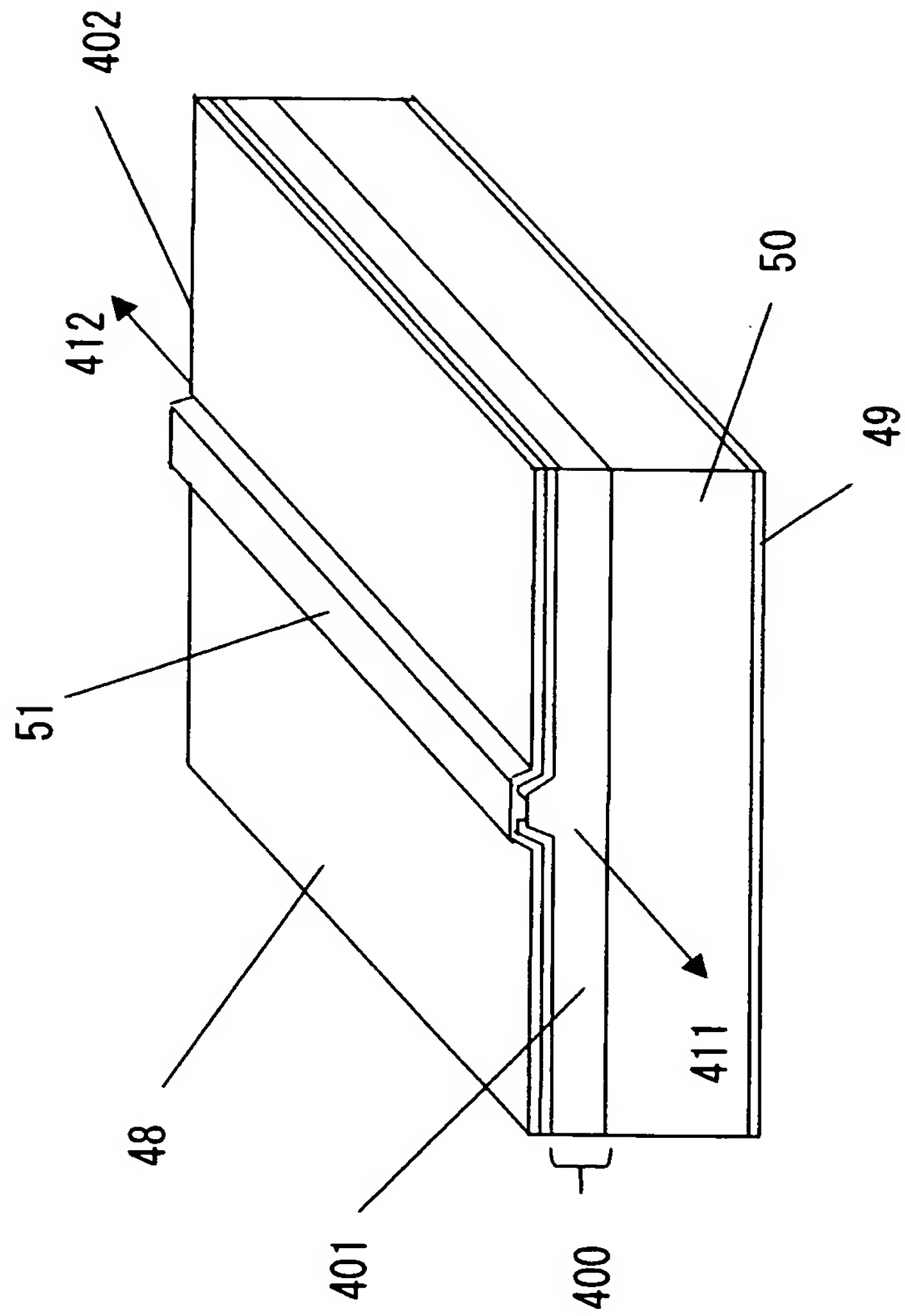
【図 4】



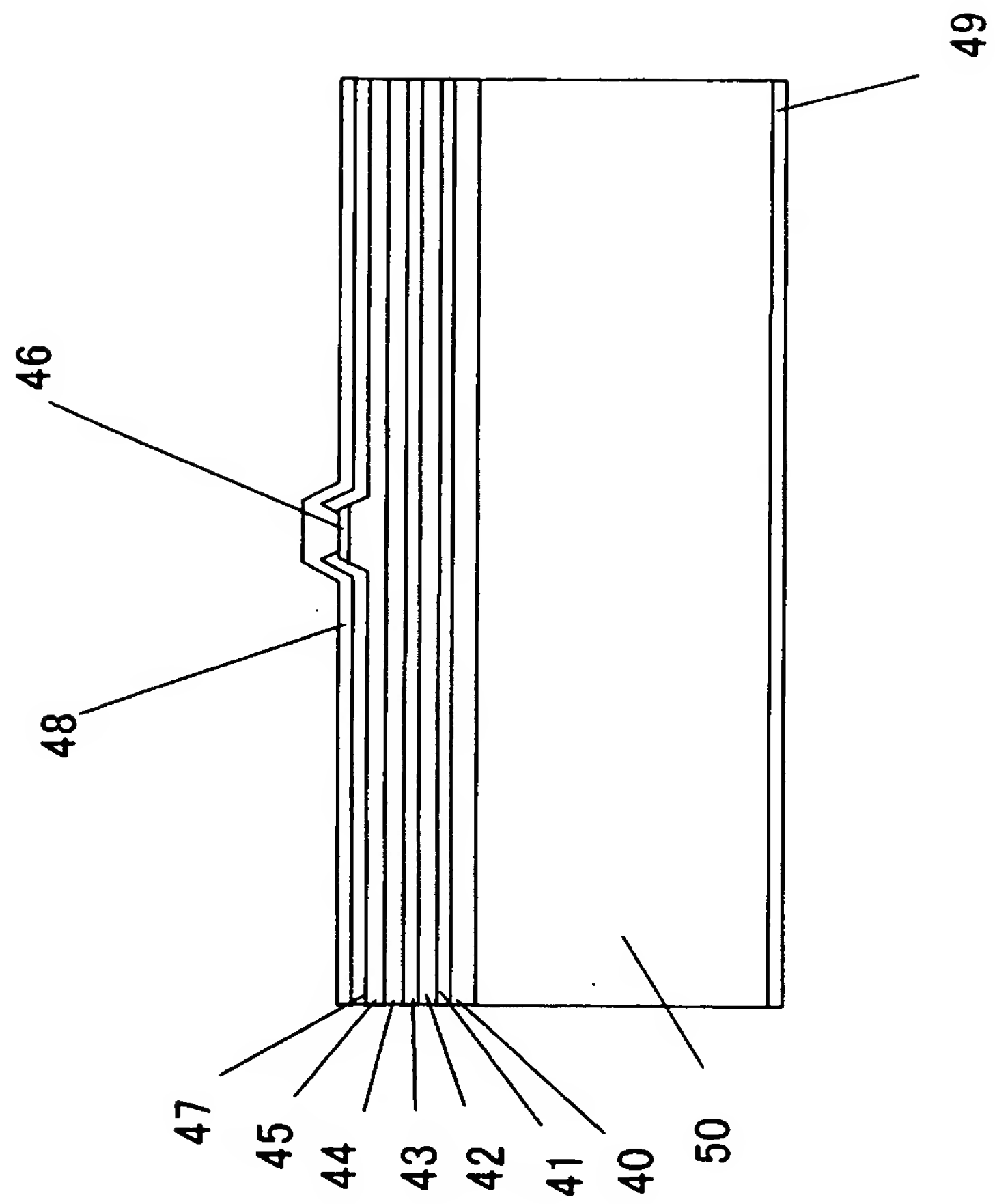
【図 5】



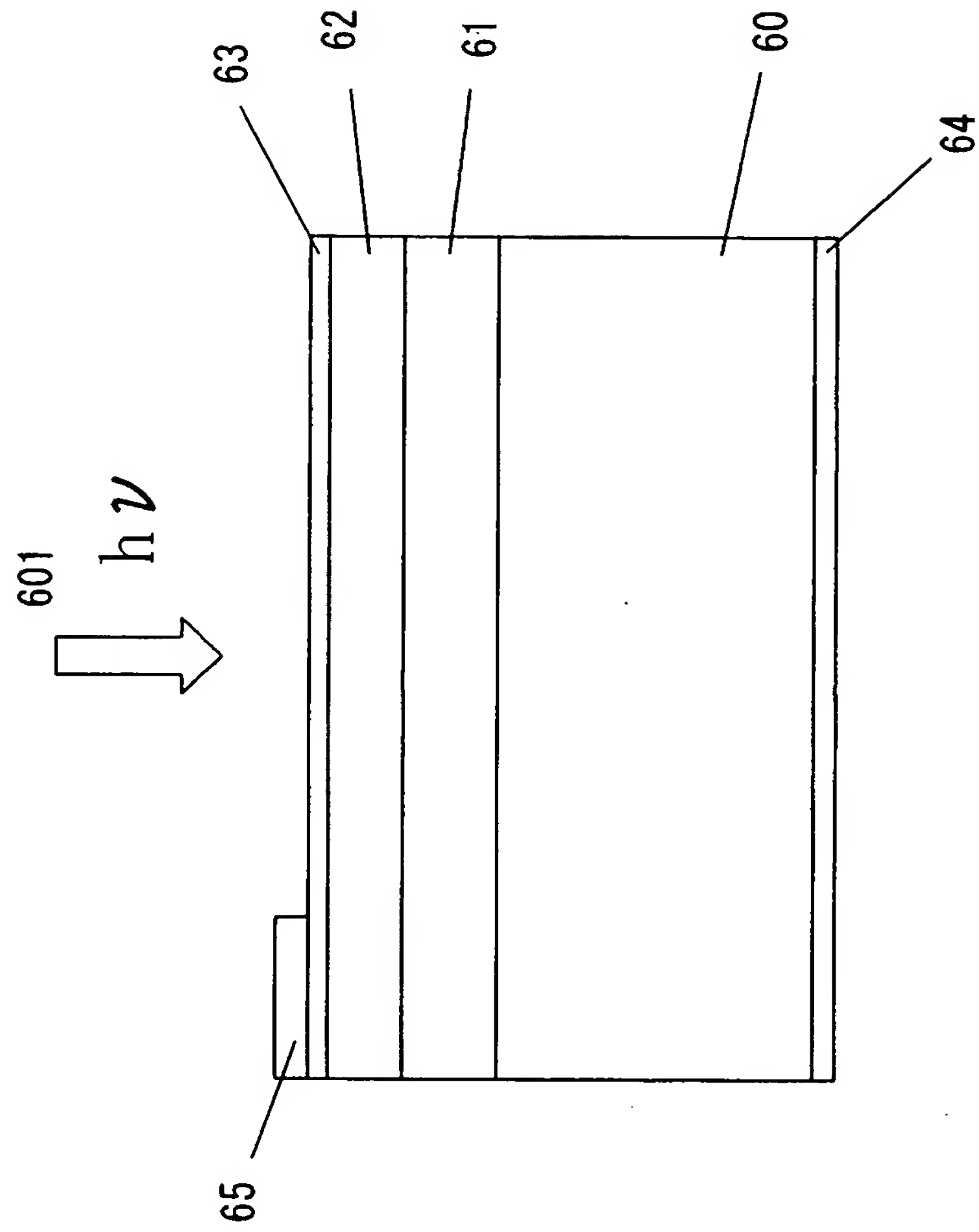
【図 6】



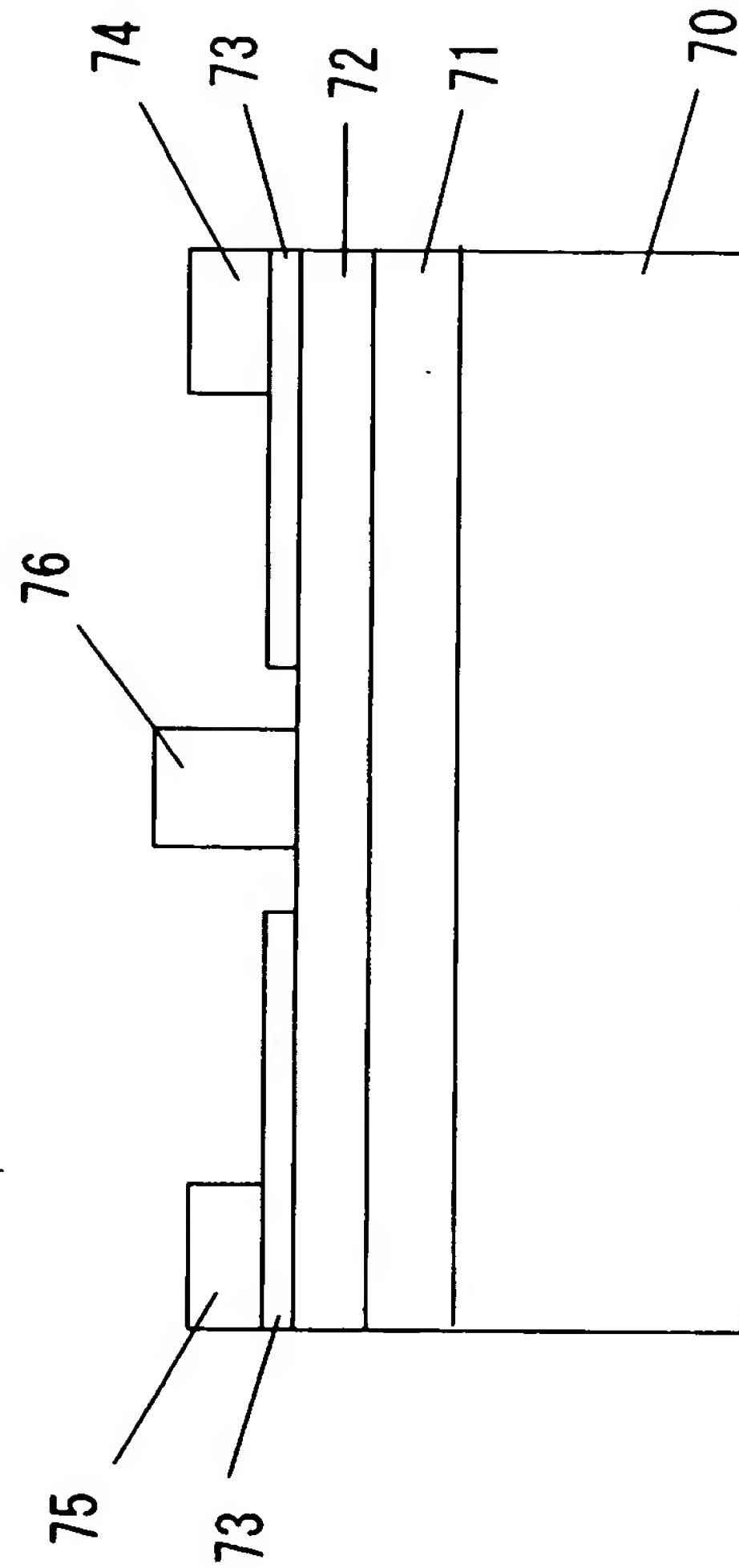
【図 7】



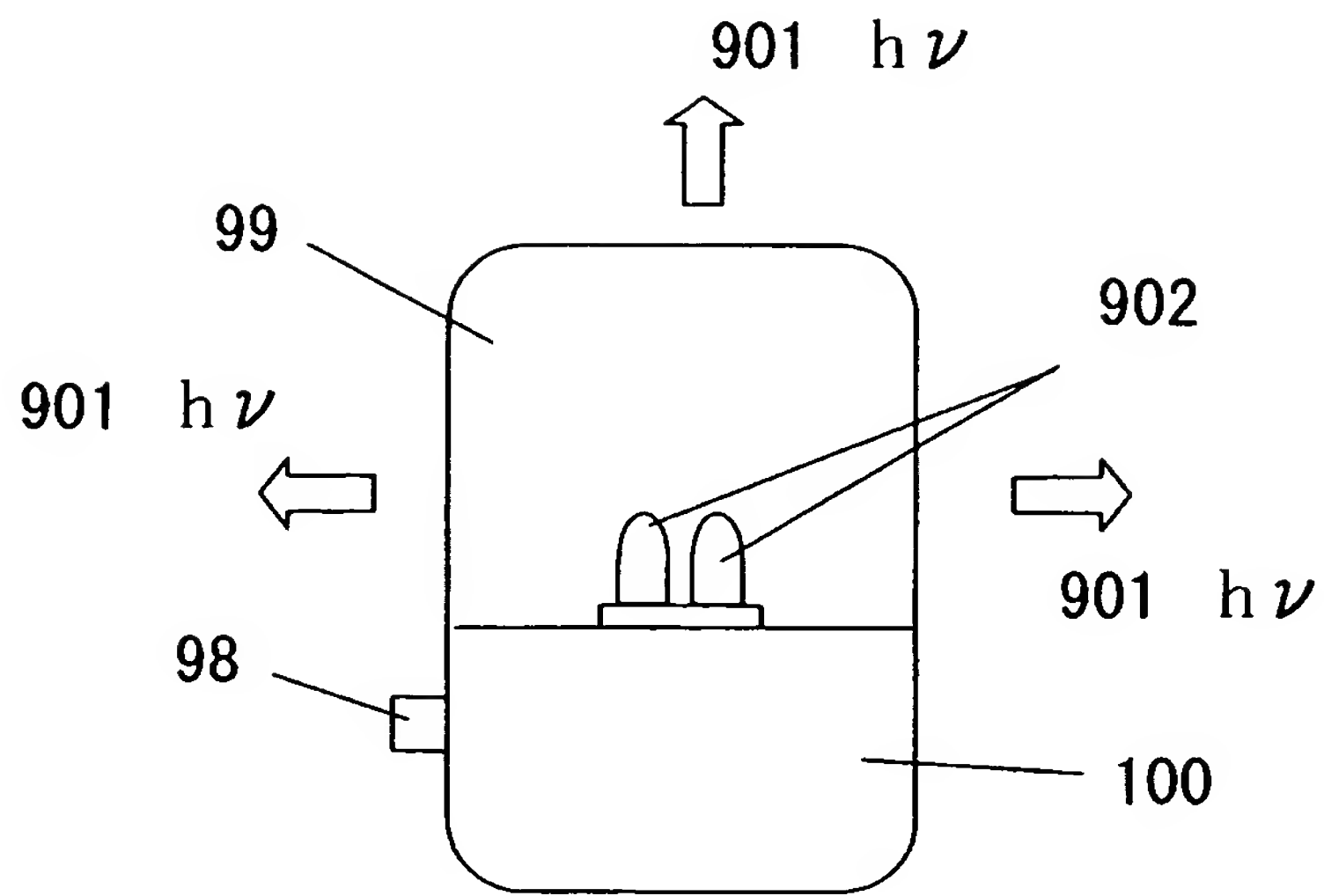
【図 8】



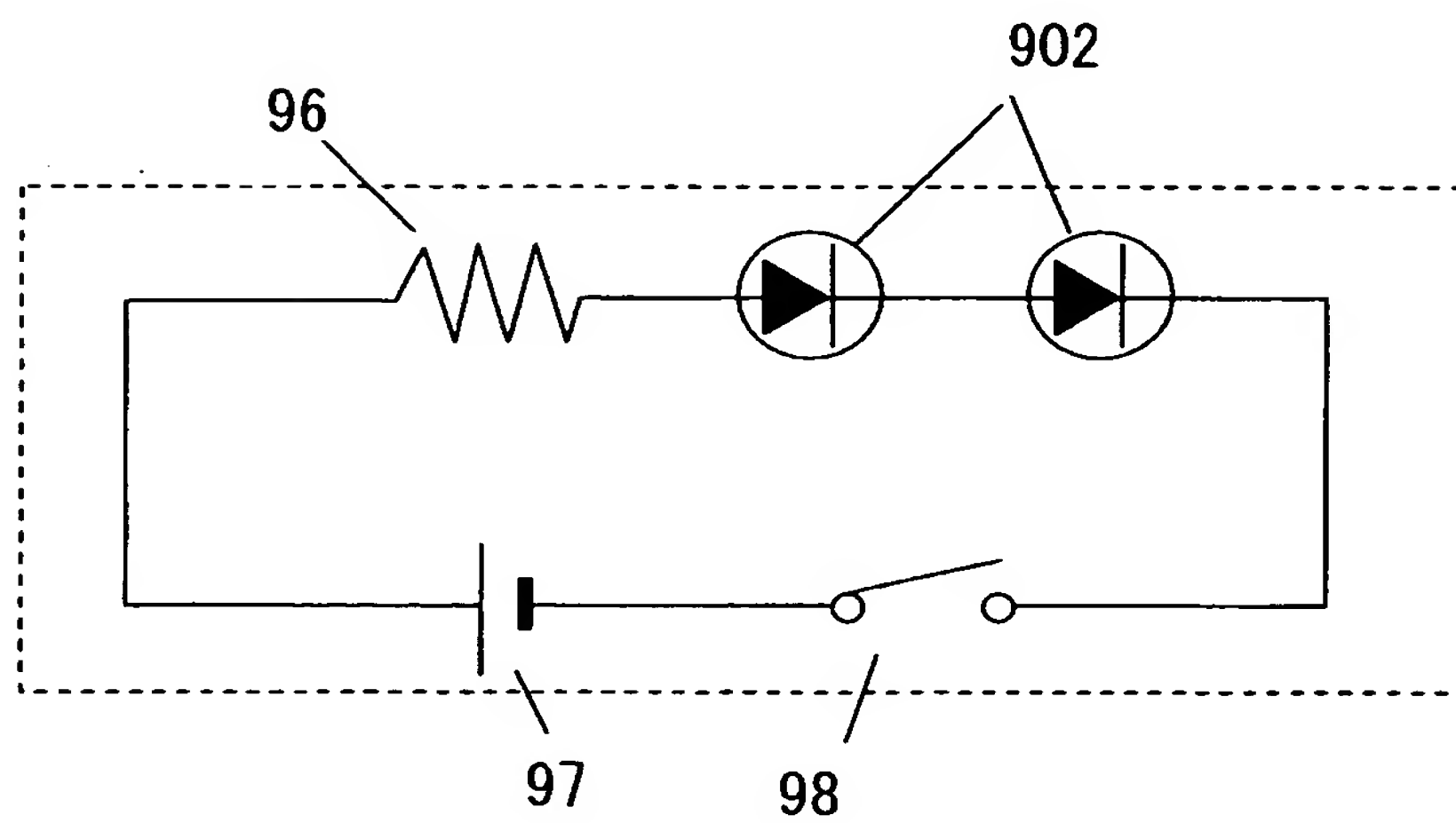
【図 9】



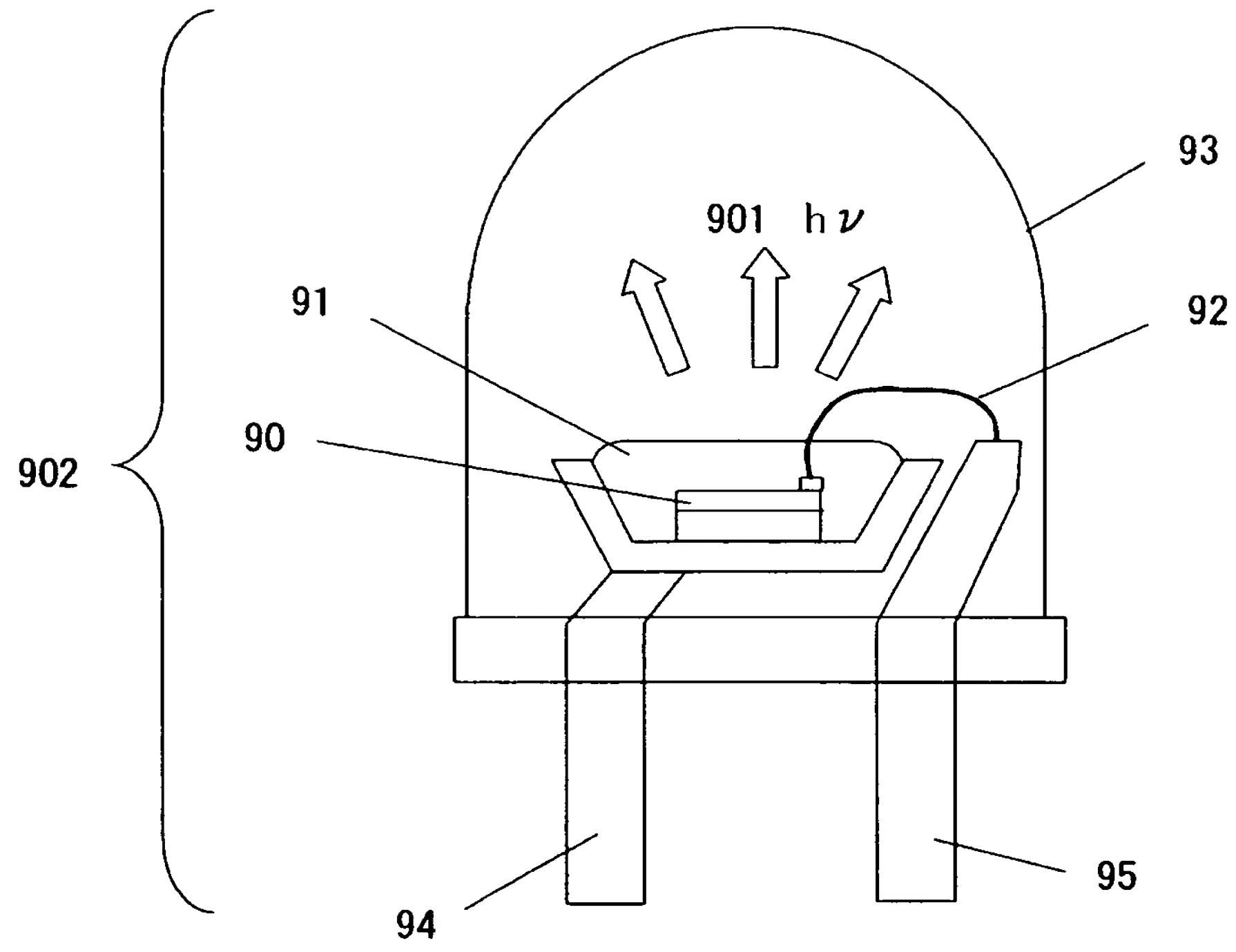
【図 10】



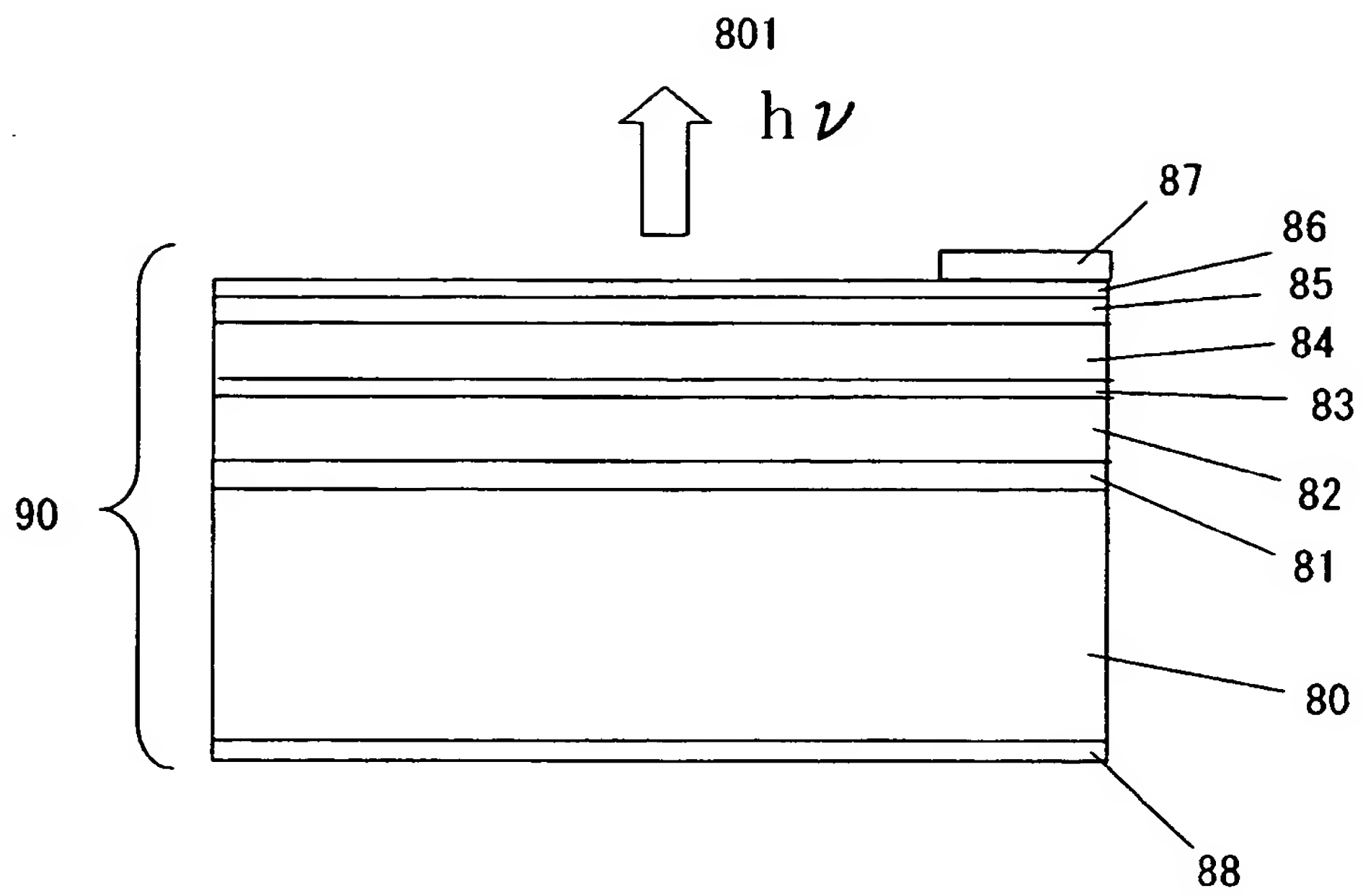
【図 11】



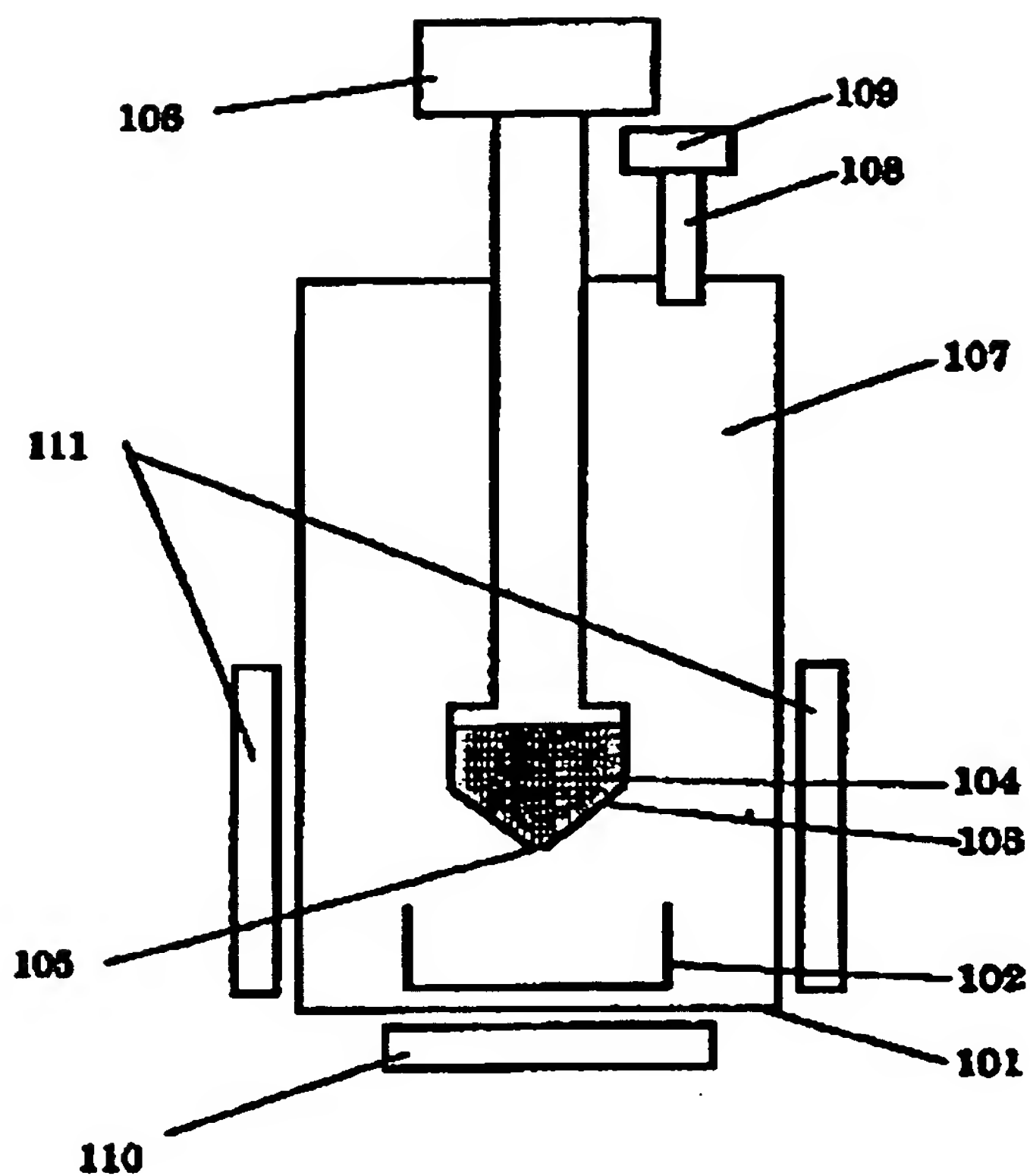
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来よりも低コストで、実用的な大きさの大型、大面積の高品質な I I I 族窒化物結晶を作製することの可能な I I I 族窒化物の結晶成長方法を提供する。

【解決手段】 少なくともアルカリ金属と I I I 族金属と窒素が溶解した融液 2 5 から I I I 族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記融液 2 5 に、I I I 族窒化物結晶の c 軸に垂直な方向の成長速度を c 軸方向の成長速度よりも速くする物質（例えば、リチウム）を含ませて、I I I 族窒化物結晶 3 0 を成長させる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 1 3 5 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー